

# 用正电子湮没技术研究 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 多层膜中的界面缺陷

王志超 滕敏康 刘吟春

南京大学物理系, 南京, 210008

1991年1月17日收到

本文报道应用正电子湮没技术 (PAT) 对 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H ( $x \approx 0.5$ ) 多层膜系列样品所进行的研究。发现, 由于 a-Si:H 和 a-SiN<sub>x</sub>:H 在结构方面的失配, 导致在 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 多层膜中的界面区, 产生大量缺陷。在 a-Si:H 子层中, 紧靠界面的是应变层, 厚度约为 8 Å; 在应变层之后是过渡层, 厚度约为 50 Å。在过渡层中存在大量缺陷, 这就是所谓界面缺陷。

PACC: 6865; 6140D; 6855; 6170

## 一、引 言

非晶半导体多层膜一般是由两种不同的非晶半导体材料构成的, 由于它们在结构上存在一定的差异, 所以在各子层与子层之间的界面区, 存在大量畸变和缺陷, 正是这些畸变和缺陷, 掩盖了非晶半导体多层膜的一些优异性能, 以致使它黯然失色。众所周知, 在非晶半导体多层膜中, 当势阱很窄时, 处于势阱中的载流子, 按理会有很大的迁移率, 可是由于界面畸变和缺陷对载流子的散射和俘获作用, 使得载流子的迁移率变小, 甚至比它在块体材料中的迁移率还要小。为了减少这种不利的影晌, 人们曾花了很大的精力进行了有关的研究。下面介绍应用 PAT 对 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 多层膜系列样品中的界面缺陷所进行的研究。希望通过此项研究, 了解在 a-Si:H 和 a-SiN<sub>x</sub>:H 异质结界面区缺陷产生和分布的概况, 以便今后能够采取适当的措施, 减少甚至消除界面缺陷的影响, 制备出性能优异的非晶半导体多层膜。

## 二、样品的制备与测量

以 SiH<sub>4</sub> (用 80% 的 H<sub>2</sub> 稀释) 和 NH<sub>3</sub> 气体为原料, 用同一型号的盖玻片做衬底, 应用电容式等离子体化学汽相沉积 (PCVD) 装置, 按照事先的设计, 制备 a-Si:H 和 a-SiN<sub>x</sub>:H 单层膜以及各种 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 多层膜。在制备过程中, 反应室气压 0.4 mm Hg 左右, 衬底温度为 300°C, 高频电源输出功率约 4W。

利用非晶半导体材料中的缺陷具有俘获正电子的能力, 应用正电子湮没寿命谱仪(美

国 CANBERRA 公司组装产品), 在相同的条件下对以上系列样品进行测量, 根据所测得

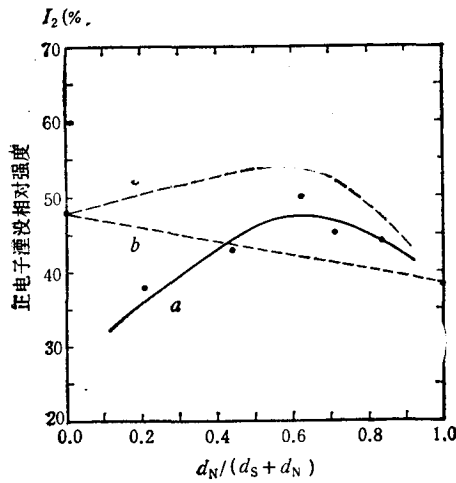


图1 a-Si:H, a-SiN<sub>x</sub>:H 和 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H ( $x \approx 0.5$ ) 系列样品的  $I_2$  参数与  $d_N/(d_S + d_N)$  之间的关系  $d_S$  为 a-Si:H 子层的厚度;  $d_N$  为 a-SiN<sub>x</sub>:H 子层的厚度

$$\text{a-Si:H}(48 \text{ \AA})/\text{a-SiN}_x\text{:H}(80 \text{ \AA}), \gamma = 0.625;$$

$$\text{a-Si:H}(32 \text{ \AA})/\text{a-SiN}_x\text{:H}(80 \text{ \AA}), \gamma = 0.714;$$

$$\text{a-Si:H}(16 \text{ \AA})/\text{a-SiN}_x\text{:H}(80 \text{ \AA}), \gamma = 0.833;$$

$$\text{a-SiN}_x\text{:H}, \gamma = 1.000.$$

各样品的膜厚都保持在  $1 \mu\text{m}$  左右。

的束缚态正电子湮没相对强度  $I_2$  参数的大小, 可以估计薄膜中缺陷密度的相对大小。在本实验中, 所用样品的膜厚仅为  $1 \mu\text{m}$ , 由于正电子 (正电子源为  $^{22}\text{Na}$ ) 具有较强的贯穿能力, 故所测得的  $I_2$  参数, 应该是薄膜和衬底材料共同的参数, 为了获得薄膜本身所特有的  $I_2$  参数, 对衬底材料的影响进行了扣除。所得结果如图 1 中曲线 a 所示。

在本实验中所采用的系列样品如下:

a-Si:H, 因单层膜中没有 N 的成分,

$$\text{所以 } d_N = 0,$$

$$\gamma = d_N/(d_S + d_N) = 0;$$

a-Si:H( $300 \text{ \AA}$ )/a-SiN<sub>x</sub>:H( $80 \text{ \AA}$ ),

$$\gamma = 0.211;$$

a-Si:H( $100 \text{ \AA}$ )/a-SiN<sub>x</sub>:H( $80 \text{ \AA}$ ),

$$\gamma = 0.444;$$

### 三、讨 论

制备晶体多层膜时, 要求衬底和膜层以及膜层中各子层与子层之间晶格匹配, 但是制备非晶半导体多层膜时, 人们却往往过分强调非晶材料结构的无序性, 忽视它们在结构上的差异, 因此放松了对非晶材料的选择。众所周知, 不同的非晶材料具有不同的网络结构; 各非晶材料本身虽然长程无序, 但是短程却有序, 在其短程的有序结构部分, 仍保留着晶体的性质。因此, 当两种不同的非晶材料构成异质结时, 由于它们在结构上的失配, 在界面区会引进许多新的畸变、位错和空位等。不同非晶材料的异质结形成过程, 在一定程度上与不同晶体材料的异质结形成过程颇为相似。沉积物最初在衬底表面通过弹性应变, 生成与衬底材料结构相似的“伪近晶结构”, 这部分称为应变层。随着沉积膜不断生长, 当膜层超过某一“临界厚度”时, 沉积物则通过失配位错释放结构中的应力, 并逐渐过渡到沉积膜本身固有的结构, 在这个过渡层中存在大量缺陷, 这就是所谓“界面缺陷”。由此可见, 界面缺陷主要不是存在于紧靠异质结界面的应变层, 而是存在于应变层之后的过渡层中, 如图 2 所示。但在实际的多层膜中, 势阱层和势垒层两侧界面区的结构都是不对称的, 与多层膜的生长方向有关。在制备 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 多层膜时, 由于 a-Si:H 和

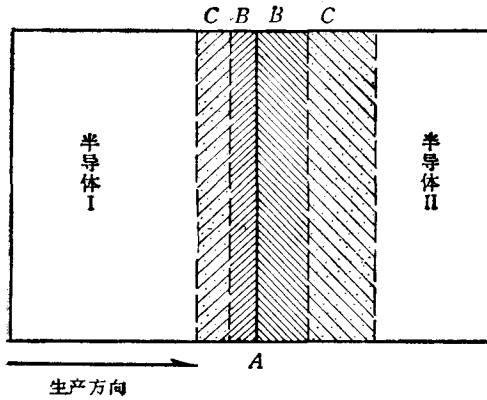


图2 异质结界面区结构示意图 A为界面(由于原子相互扩散,界面模糊);B为应变层(两边结构相似存在晶格畸变);C为过渡层(通过失配位错和畸变过渡到本身固有的结构)

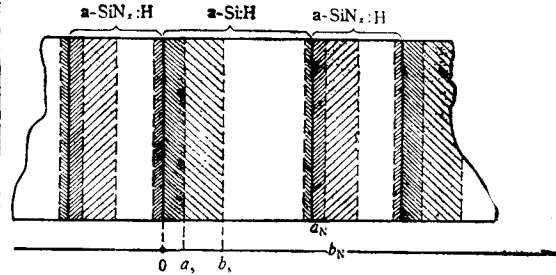


图3 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 多层膜结构示意图

a-SiN<sub>x</sub>:H 在结构上的失配,不论是 a-Si:H 沉积在 a-SiN<sub>x</sub>:H 膜层表面,还是 a-SiN<sub>x</sub>:H 沉积在 a-Si:H 膜层表面,凡是作为沉积膜的膜层,在接近衬底表面的界面区,都存在着应变层和过渡层;凡是作为衬底的膜层,由于表面受着沉积膜的作用,在其界面区引起畸变,但一般不足以诱发失配位错,所以在这里近似认为只存在畸变,不存在缺陷。因此在势阱层或者势垒层中,离开衬底表面较近的一侧界面区,都存在应变层和过渡层,另一侧则仅存在应变层,如图3所示。在晶体多层膜中,由于各子层中的原子排列有序,倘若在异质结界面区产生畸变和缺陷,其分布情况可以通过高倍率透射电子显微镜直接进行观测。但在 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 多层膜中情况则不同,由于非晶材料本身存在大量畸变和缺陷,在这样的背景中,企图应用透射电子显微镜观测 a-Si:H 和 a-SiN<sub>x</sub>:H 异质结界面区由于结构失配而产生的新的畸变和缺陷,简直是不可能的,我们只能采用其他方法进行探索。下面介绍应用正电子湮没寿命谱仪对 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 多层膜系列样品所进行的测量,根据测量得到的正电子湮没相对强度  $I_2$  参数,可以探知 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 多层膜中界面缺陷的相对密度以及界面缺陷的分布概况。

在本实验中,所采用的非晶半导体材料,经过测量,a-Si:H 单层膜的  $I_2$  值为 47.6%, a-SiN<sub>x</sub>:H 单层膜的  $I_2$  值为 38.4%,从它们的  $I_2$  值的大小来看,说明 a-Si:H 单层膜中的缺陷密度比 a-SiN<sub>x</sub>:H 单层膜中的缺陷密度大<sup>[1]</sup>。一般认为,由于 N 和 Si 原子的共价半径不同,当它们结合成 a-SiN<sub>x</sub>:H 时,会在网络结构中引起畸变和缺陷,悬挂键增加<sup>[2]</sup>。但是随着研究工作不断深入,近年来人们看到 N 在 a-SiN<sub>x</sub>:H 中也具有积极作用:由于 N 的存在,也会使 a-SiN<sub>x</sub>:H 中悬挂键减少<sup>[1,3,4]</sup>,我们不仅通过正电子湮没实验证实。这一点,而且通过光吸收和光声实验也同样得到证实<sup>[5]</sup>。在这里如果根据 a-Si:H 单层膜的  $I_2$  值比 a-SiN<sub>x</sub>:H 单层膜的  $I_2$  值大的这一测量结果,暂且不考虑多层膜中的界面缺陷,仅根据 a-Si:H 和 a-SiN<sub>x</sub>:H 在多层膜中所占的比例来估计,可求得  $I_2$  值和  $\frac{d_N}{d_S + d_N}$  之间的关系,如图1中直线 b 所示。图1中直线的左端和纵坐标在 (0, 47.6) 处相交,右端和纵坐标在 (1, 38.4) 处相交。这些由理论估算得到的多层膜的  $I_2$  值,由于没有考虑界面

缺陷,按理应当比测量值小,也就是说,由测量得到的整个曲线应当在图1直线**b**上方,如图1中曲线**c**所示,但是实际测量的结果却如图1中曲线**a**所示。曲线**a**所呈现出来的这种非线性关系,显然与多层膜中 a-Si:H 势阱层受到N的污染以及异质结界面区的缺陷有关。

在图1曲线**a**的左端下移了,左端的部分曲线甚至在图1直线**b**之下,说明这部分多层膜实际测量的  $I_2$  值,比相应的理论估算值还要小。这一出人意料的现象我们认为与多层膜中 a-Si:H 势阱层受到N的污染有关。在制备 a-Si:H 势阱层时,虽然事先已切断了  $\text{NH}_3$  气流,但是反应室中的  $\text{NH}_3$  成分,由于在短时间内难以清除,a-Si:H 势阱层或多或少会受到N的污染;另一方面,由于界面两边原子之间的相互扩散,a-Si:H 势阱层在紧靠界面部分,也受到来自 a-SiN<sub>x</sub>:H 势垒层中N原子的污染。这时多层膜中的势阱层,已不是单纯的 a-Si:H 成分,由于受到来自以上两方面的污染,a-Si:H 势阱层的  $I_2$  值变小,甚至比 a-SiN<sub>x</sub>:H 的  $I_2$  值还要小<sup>[3]</sup>,加之这部分多层膜的周期数较小,界面缺陷少,a-Si:H 所占的相对比例又较大,最后导致图1中曲线**a**左端一部分在图1中直线**b**之下。

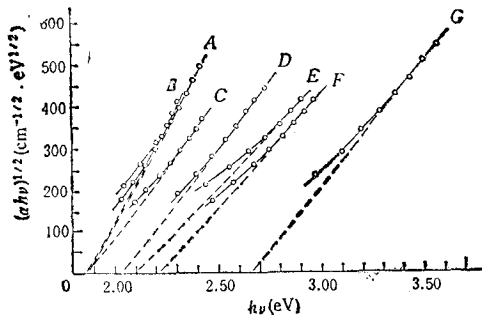


图4 各多层膜样品的  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  与  $h\nu$  之间的关系<sup>[3]</sup>  
 曲线A为 a-Si:H 单层膜;曲线B为 a-Si:H(300 Å)/a-SiN<sub>x</sub>:H(80 Å);曲线C为 a-Si:H(100 Å)/a-SiN<sub>x</sub>:H(80 Å);曲线D为 a-Si:H(48 Å)/a-SiN<sub>x</sub>:H(80 Å);曲线E为 a-Si:H(32 Å)/a-SiN<sub>x</sub>:H(80 Å);曲线F为 a-Si:H(16 Å)/a-SiN<sub>x</sub>:H(80 Å);曲线G为 a-SiN<sub>x</sub>:H 单层膜。

人们可能认为, N的污染会使 a-Si:H 势阱层的光学禁带宽度  $E_g^{\text{opt}}$  值增大,但是从图4看出,a-Si:H(300 Å)/a-SiN<sub>x</sub>:H(80 Å), a-Si:H(100 Å)/a-SiN<sub>x</sub>:H(80 Å) 多层膜的  $E_g^{\text{opt}}$  值和 a-Si:H 单层膜的  $E_g^{\text{opt}}$  值没有什么显著的不同,这表明 a-Si:H 势阱层主要是在界面区附近受到N的污染,中央部分受到的污染并不严重,所以对 a-Si:H 势阱层较宽的多层膜的  $E_g^{\text{opt}}$  值影响不大,可是这种污染却对多层膜的  $I_2$  值有较大的影响,使其  $I_2$  值变小。这再次说明N和H一样,能够有效地饱和 a-Si:H 中的悬挂键,使多层膜中的态密度减小。

当然在制备多层膜的过程中, a-SiN<sub>x</sub>:H 势垒层同样也会受到Si的“污染”,但是与 a-Si:H 层的情况不同,在 a-SiN<sub>x</sub>:H 层中,不但本来就存在Si的成分,而且  $x \approx 0.5$ ,说明Si含量还较大,因此少量的Si“污染”,不会明显地改变 a-SiN<sub>x</sub>:H 结构中的  $x$  值,对 a-SiN<sub>x</sub>:H 势垒层的  $I_2$  值影响不大,可以近似认为多层膜中 a-SiN<sub>x</sub>:H 子层的  $I_2$  值和 a-SiN<sub>x</sub>:H 单层膜的  $I_2$  值相等。

在图1中曲线**a**的左半部分,随着  $\gamma$  值的增加,多层膜的  $I_2$  值由小逐渐增大,说明多层膜中的缺陷密度由小逐渐增大。在本实验中,因各多层膜样品的总膜厚保持不变,势垒层厚度  $d_N$  也保持不变,所以当  $\gamma$  值增加时,多层膜中势阱层厚度  $d_s$  势必减小,周期数增加,因此界面缺陷随之增多,同时 a-SiN<sub>x</sub>:H 成分在多层膜中所占的相对比例也相应增加,故导致多层膜的  $I_2$  值增大。但是随着  $\gamma$  值继续增加,当  $\gamma$  值超过 0.625 以后,  $I_2$  值却随着  $\gamma$  值的增加反而逐渐变小,也就是说多层膜中的缺陷密度逐渐变小,这显然与多层膜

中界面缺陷不断减少有关。从图 3 可知,当  $\gamma$  值超过 0.625 以后,由于 a-Si:H 势阱层的厚度已减小到小于界面到过渡层之间的距离  $b_s$ , 因此能够提供较强正电子湮没信号的缺陷区范围已经缩小,这时虽然  $\gamma$  值增加,多层膜中的界面增多,但是总的界面缺陷还是减少。

根据以上分析,可以应用下面的公式从理论上计算出比较接近多层膜实际的  $I_2$  值:

$$I_2 = \frac{i_2^S d_s S n + i_2^N d_N S n + f(d_s) S n + i_2^{N'} (b_N - a_N) S n}{(d_s + d_N) \cdot S \cdot n};$$

$$f(d_s) = \begin{cases} i_2^{S'} (b_s - a_s) & (d_s \geq b_s); \\ i_2^{S'} (d_s - a_s) & (d_s < b_s); \\ 0 & (d_s \leq a_s), \end{cases} \quad (1)$$

式中  $i_2^S(i_2^N)$  为 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 多层膜中 a-Si:H 子层 (a-SiN<sub>x</sub>:H 子层) 的正电子湮没相对强度;  $i_2^{S'}(i_2^{N'})$  为 a-Si:H 子层 (a-SiN<sub>x</sub>:H 子层) 的过渡层中,由于存在感生的界面缺陷而相应出现的附加的正电子湮没相对强度;  $a_s(a_N)$  为 a-Si:H 子层 (a-SiN<sub>x</sub>:H 子层) 中应变层的厚度;  $b_s - a_s(b_N - a_N)$  为 a-Si:H 子层 (a-SiN<sub>x</sub>:H 子层) 中过渡层的厚度(见图 3);  $S$  为多层膜受到正电子辐照的面积;  $n$  为多层膜的周期数。在本实验所用的多层膜系列样品中,由于各个 a-SiN<sub>x</sub>:H 子层的厚度都为 80 Å, 所以它们的  $i_2^{N'}(b_N - a_N)$  值都相同,为了简化 (1) 式,可用  $f_0$  常数来表示。但在 a-Si:H 子层中的情况则不同,由于各多层膜中 a-Si:H 子层的厚度  $d_s$  都不一样,所以各 a-Si:H 子层中的界面缺陷也不尽相同,一般存在三种情况,在这三种情况下,  $f(d_s)$  有上述三个不同的表示式。(1) 式经简化后成为

$$I_2 = \frac{i_2^S d_s + i_2^N d_N + f(d_s) + f_0}{d_s + d_N};$$

$$f(d_s) = \begin{cases} i_2^{S'} (b_s - a_s) & (d_s \geq b_s); \\ i_2^{S'} (d_s - a_s) & (d_s < b_s); \\ 0 & (d_s \leq a_s). \end{cases} \quad (2)$$

通过图 1 中曲线 a 可求得:  $i_2^S = 28.4(\%)$ ,  $f_0 = 453.5(\text{Å} \cdot \%)$ ,  $a_s = 8.3(\text{Å})$ ,  $b_s = 60.3(\text{Å})$ ,  $i_2^{S'} = 31.6(\%)$ , 已知  $i_2^N = 38.4(\%)$ ,  $d_N = 80(\text{Å})$ 。把以上数据代入 (2) 式,可求得多层膜的平均正电子湮没相对强度  $I_2$  值。由于此值与相应的实际测量值非常接近,作出的理论曲线几乎与图 1 中曲线 a 完全重合,所以在图 1 中的理论曲线只能用图 1 中曲线 a 来表示。理论与实验符合得如此之好,说明图 3 的模型比较符合 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 多层膜的实际情况,所建立的 (2) 式及其有关的理论计算也是比较正确的。因此,通过此实验可得到以下的结论: 在 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H ( $x \approx 0.5$ ) 多层膜的 a-Si:H 势阱层中,在接近衬底一侧的界面区,存在应变层和过渡层,紧靠界面的是应变层,厚度为 8.3 Å,其中感生的缺陷很少;在应变层之后为过渡层,厚度为 52 Å,其中存在大量感生的缺陷,这就是所谓“界面缺陷”。

在 (2) 式中,如果把  $i_2^S$  值取作 47.6%, 即假设在 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 多层膜中,势阱层没有受到 N 的污染,则可得到如图 1 所示的理论曲线 c, 正如前面所估计的那样,整个图 1 中曲线 c 在图 1 中直线 b 之上。但这是一种理想的情况,实际上是很难实现的,因为

在普通的单室 PCVD 装置中, 很难制备出 a-Si:H 子层不受 N 污染的 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 多层膜。

#### 四、结 论

从本实验的结果可以看到, 在 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H ( $x \approx 0.5$ ) 多层膜的 a-Si:H 势阱层中, 存在厚度为 8.3 Å 的应变层和厚度为 52 Å 的过渡层。如果在一般的 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 多层膜中也存在类似的情况, 就是说, 在这些多层膜的 a-Si:H 势阱层中, 仅存在极薄的应变层, 大部分为充满缺陷的过渡层, 载流子在这样的多层膜中运动, 将会受到频繁的散射和俘获, 迁移率一定很低, 甚至可能比 a-Si:H 块体材料中载流子的迁移率还要低。但是在制备过程中, 如果把势阱层的厚度控制在小于或者等于应变层的厚度时, 情况就不同, 这时在势阱层中, 只存在应变层, 不存在过渡层, 虽然应变层中结构畸变形成的无规势场会干扰载流子的运动, 但远不及缺陷对载流子迁移率的影响大。可以想像, 若把 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 多层膜制成应变多层膜, 它的性能将会得到很大的改善。所以要求人们在制备非晶半导体多层膜时, 力求势阱层的厚度不要超过应变层的厚度, 这样才有可能制备出高质量的多层膜。当然在一般的 PCVD 装置中, 像制备厚度仅数埃那么薄的 a-Si:H 薄膜, 并且要求薄膜连续和均匀, 决非易事, 为此, 在制备过程中必需注意以下几点: 首先, 需用结构相近的非晶半导体材料制备多层膜, 这样不但会减少势阱层中的畸变和缺陷, 而且应变层的厚度也会相应增加<sup>[6]</sup>, 这就使得在制备多层膜的过程中, 控制势阱层的厚度不超过应变层的厚度变得容易实现; 其次, 建立合适的生长工艺, 即使膜层很薄, 在这样的工艺条件下, 也能够生长出连续均匀的优质薄膜; 此外还需采用合适的衬底材料, 不要轻视衬底材料对沉积膜的影响<sup>[7,8]</sup>。倘若我们能够以简单的工艺, 较低的成本, 制备出性能优异的非晶半导体多层膜, 将具有十分重大的意义。

- [1] 王志超、滕敏康、张淑仪、葛网大、邱树业, 物理学报, 37(1988), 1291.
- [2] 清水立生, 固体物理, 20(1985), 542.
- [3] S. Hasegawa, M. Matuura, and Y. Kurata, *Appl. Phys. Lett.*, 49(1986), 1272.
- [4] J. M. D. Thomas, in *Properties of Amorphous Silicon*, An "INSPEC" Publication, (1985), Chap. 3, 3.9.
- [5] 王志超、刘湘娜、冯小梅、耿晰昇, 物理学报, 37(1988), 189.
- [6] 福田幸夫、小滨刚孝、大町督郎, 应用物理, 58(1989), 1321.
- [7] 金持徹, 应用物理, 50(1981), 59.
- [8] 王志超、宋杰, 物理学报, 36(1987), 17.

## STUDY OF INTERFACE PROPERTIES OF a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H MULTILAYERS BY PAT

WANG ZHI-CHAO TENG MIN-KANG LIU YIN-CHUN

*Department of Physics, Nanjing University, Nanjing, 210008*

(Received 17 January 1991)

### ABSTRACT

A series of a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H ( $x=0.5$ ) multilayers are studied by positron annihilation technique (PAT). It is found that a large number of defects are induced in the interface region of a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H multilayers, owing to the structure mismatch of a-Si:H and a-SiN<sub>x</sub>:H. In the a-Si:H sublayer, there is a strained layer close to the interface, its thickness is about 8Å, and a transition layer above the strained layer, its thickness is about 50Å. There are a large number of defects in the transition layer, they are called the "interface defects".

**PACC:** 6865; 6140D; 6855; 6170